

<JP-A-9-175029>

Claims

1. A thermal transfer sheet, comprising a photothermal conversion layer comprising a colorant capable of absorbing a semiconductor laser beam, and a binder, and an image-forming layer disposed on a support in order, the thermal transfer sheet being characterized in that a ratio of an area strength of absorption in a wavelength range of ± 30 nm of the semiconductor laser beam to be used to an area strength of entire absorption in a wavelength range of from 500 nm to 900 nm of said photothermal conversion layer is 35% or more.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-175029

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M	5/26		B 4 1 M	5/26 Q
	5/30			5/18 Q
				5/26 L

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平7-354313	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成7年(1995)12月27日	(72) 発明者	津野 慎治 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	今村 直也 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	高橋 洋之介 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 柳川 泰男

(54) 【発明の名称】 熱転写シート

(57) 【要約】

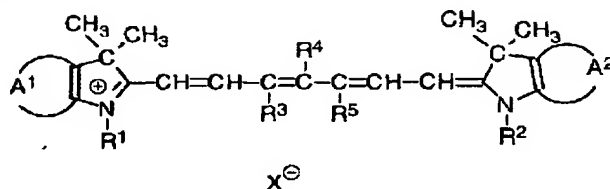
【課題】 高感度であり、マスクフイルム、印刷版、カラープルーフなどの用途においても良好な画質の画像を与えることができる熱転写シートを提供する。

【解決手段】 支持体上に、半導体レーザ光を吸収できる色材およびバインダを含む光熱変換層、及び画像形成層をこの順に設けてなる熱転写シートにおいて、該光熱変換層の500nm～900nmにおける全吸収の面積強度に対する、用いる半導体レーザ光の波長±30nmの波長域における吸収の面積強度の割合が35%以上であることを特徴とする熱転写シート。

【特許請求の範囲】

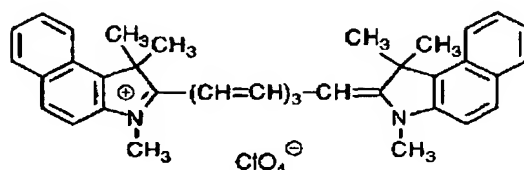
【請求項1】 支持体上に、半導体レーザ光を吸収できる色材およびバインダを含む光熱変換層、および画像形成層をこの順に設けてなる熱転写シートにおいて、該光熱変換層の500nm～900nmにおける全吸収の面積強度に対する、用いる半導体レーザ光の波長±30nmの波長域における吸収の面積強度の割合が35%以上であることを特徴とする熱転写シート。

(I)



式(I)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれアルキル基又はアルコキシアルキル基を表わし、 R^4 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアミノ基を表わし、 R^3 及び R^5 は、それぞれ水素原子またはアルキル基を表わし(但し、 R^3 と R^5 は隣接する炭素原子と一緒に5員環もしくは6員環を形成しても良い)、 A^1 および A^2 はそれぞれ芳香環を形成するために必要な原子群を※

(I-1)



Mw=609

で表わされる請求項1に記載の熱転写シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザ光を照射して高解像度の画像を形成する画像形成方法に有利に用いられる熱転写シートに関するものである。特に、本発明はデジタル画像信号からレーザ記録により、印刷分野におけるカラーブルーフ(DDCP:ダイレクト・デジタル・カラーブルーフ)、マスク画像形成フィルム、あるいは印刷版などを作成するために有用な熱転写シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】グラフィックアート分野においてカラー原稿からリスフィルムにより一組の色分解フィルムを作成し、それを用いて印刷版の焼付けが行なわれているが、本印刷(実際の印刷作業)を行なう前に、色分解フィルムからカラーブルーフを作成し、色分解工程での誤りのチェック、色補正の必要性のチェック等が一般的に行なわれている。このカラーブルーフ用の材料としては、実際の印刷物との近似性から、印刷本紙を用いるこ

*【請求項2】 光熱変換層に含まれるバインダがポリアミド酸を主成分として構成されている請求項1に記載の熱転写シート。

【請求項3】 光熱変換層の層厚が、0.05～2.0μmの範囲にある請求項1に記載の熱転写シート。

【請求項4】 半導体レーザ光を吸収できる色材が、下記式(I)：

【化1】

※表わし、そして X^- は、電荷平衡を保つための陰イオンを表わす。で表わされる請求項1に記載の熱転写シート。

【請求項5】 半導体レーザ光を吸収できる色材が、下記式(I-1)：

【化2】

とが好ましく、また色材は顔料を用いることが好ましいとされている。また、中間調画像の高再現性を可能とする高解像力の実現や、高い工程安定性も望まれている。そして、更に、現像液を用いない乾式のブルーフ作成法への要望も高い。

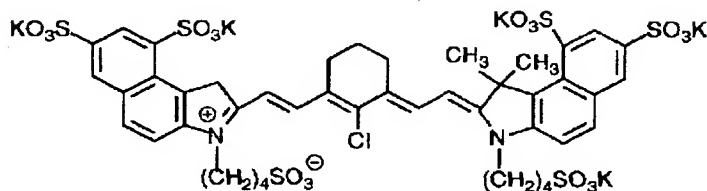
【0003】また最近の印刷前工程(プリプレス分野)における電子化システムの普及に伴い、デジタル信号から直接カラーブルーフを作成する材料と記録システムに対する要求が高まっている。このような電子化システムでは、特に高画質のカラーブルーフを作成する必要がある、一般的には150線/インチ以上の網点画像を再現させる必要がある。そして、デジタル信号から高画質のブルーフを記録するためには、デジタル信号により変調可能で、かつ記録光を細く絞り込むことが可能なレーザ光を記録ヘッドとして用いる必要がある。このため、レーザ光に対して高い記録感度を示し、かつ高精細な網点を再現可能にする高解像力を示す記録材料の開発が必要となる。

【0004】従来から、レーザ光を利用した転写画像形成方法に用いられる記録材料としては、支持体上に、レ

ーザ光を吸収して熱を発生する光熱変換層、及び熱溶解性のワックス、バインダなどの成分中に分散されてなる顔料からなる画像形成層をこの順に有する熱溶解転写シート、あるいは支持体上に、レーザ光を吸収して熱を発生する光熱変換層、及びバインダ中に分散してなる昇華性色素からなる画像形成層をこの順に有する昇華性色素転写シートが知られている。これらの記録材料を用いる画像形成方法では、レーザ光の照射を受けた領域の光熱変換層で発生した熱によりその領域に対応する画像形成層が前者の場合は熱溶解により、また後者の場合は昇華性色素の昇華により、転写シート上に積層配置された受像シート上に転写され、受像シート上に転写画像が形成される。

【0005】また、近年では、支持体上に、光熱変換物質を含む光熱変換層、熱剥離層、色材を含む画像形成層がこの順に設けられた熱転写シートとこの上に積層配置させた受像シートを用い、所謂「アブレーション」を利用した画像形成方法も開発されている（特開平6-219052号公報）。この画像形成方法は、レーザ光の照射を受けた領域で光熱変換層で発生した熱により熱剥離層が一部分解し、気化するため、その領域での画像形成層と光熱変換層との間の接合力が弱まり、その領域の画像形成層が上に積層した受像シートに転写される現象を利用する方法である。受像シート材料として受像層（接着層）を付設した印刷紙を用いることができること、またそれぞれ色の異なる画像を作成して次々と受像シート上に重ね合わせることができ、従って多色画像が容易に得られること、また高精細な画像が容易に得られることなど多くの利点がある。特にカラープルーフ（DDC P：ダイレクト・デジタル・カラープルーフ）、あるいは高精細なマスク画像を作成するために有用な方法とすることができる。

*



Mw=1210

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、上記のような半導体レーザ光を吸収できる色材を含む光熱変換層の性能について検討した。その結果、例えば、アルゴンレーザなどのガスレーザを用いた場合には問題とされなかったが、半導体レーザを用いた場合には、一般に半導体レーザは、その発振波長において±20nm程度のばらつきを伴うため、従来の転写シートでは、用いる半導体レーザ光に

*【0006】上記熱転写シートの光熱変換層は、一般にバインダとこれに分散されてなる光熱変換物質（レーザ光を吸収することのできる染料、あるいは顔料などの色材）から構成されている。レーザ光を吸収できる色材の例としては、カーボンブラックなどの黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニンのような可視から近赤外域に吸収を有する大環状化合物の顔料、あるいはシアニン系色素、アントラキノン系色素、アズレン系色素、フタロシアニン系色素などの有機染料、またジチオールニッケル錯体等の有機金属化合物等の色素が用いられている。一方、レーザ記録に用いるレーザ光としては、種々の光源から得られたものを利用することができる。例えば、アルゴンレーザ光、ヘリウムネオンレーザ光、ヘリウムカドミウムレーザ光などのガスレーザ光、YAGレーザ光などの固体レーザ光、半導体レーザ光、色素レーザ光、エキシマレーザ光などの直接的なレーザ光が使用される。あるいはこれらのレーザ光を二次高調波素子を通して、半分の波長に変換した光なども用いることができる。中でも、価格、出力パワーや変調のしやすさなどの点から半導体レーザが有利に用いられている。そして通常このようなレーザ波長に対して高い吸収ピークを持つレーザ光吸収色材が使用される。例えば、上記公報にも記載されているように、半導体レーザは830nmを用いる場合が多いが、この波長に対しては、下記式で示されるシアニン系色素（吸収ピーク波長：830nm）が一般的に使用されている。なお、この色素は、水溶性のため、光熱変換層中で良好な分散状態が維持されるようにバインダとしてはポリビニルアルコールなどの水溶性のものが有利に用いられている。

【0007】

【化3】

対して必ずしも効率の良いエネルギー変換が達成されておらず、従って得られる記録感度としてなお充分でないことが判明した。また、光熱変換層は、用いるバインダや色材の分散性などの影響を受けるためにその吸収スペクトルが副吸収を伴ったブロードな吸収になり易く、従ってこの点からも従来の転写シートでは十分な記録感度が得られにくいことが判明した。

【0009】上記のような不十分な記録感度により、例えば、従来の熱転写シートをマスクフィルム（リスフィ

ルム)や印刷版の製造に利用した場合には、レーザ記録に対応した部分の画像転写(画像形成層、あるいは光熱変換層と画像形成層)が充分に行われないことがあり、その結果、マスクフィルムの場合には、これを用いて得られる画像のコントラストが充分でなかったり、また印刷版の場合には、得られる画像(印刷物)の濃度が充分均一に上がらない場合があることに気付いた。

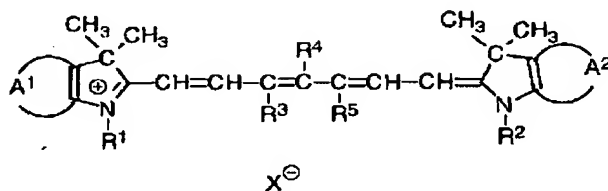
【0010】記録感度を高めるためにレーザ光吸収色材の添加量を増大させることが考えられるが、こうすると今度は、光熱変換層自体の耐熱性が低下し、光熱変換層が受像シート側に転写するとの欠陥も発生し易くなる。更に、一般に光熱変換層に含有させたレーザ光吸収色材は、保存中にその上層の画像形成層に移行して色材かぶりを発生させるとの問題がある。かぶりの発生は、上記のようなマスクフィルムや印刷版の用途においては特に問題とはならないが、カラーブルーフの用途においては得られる転写画像に色濁りとなって現れるために大きな障害となるためその添加量は少ないことが好ましい。またレーザ光吸収色材の添加量の増大は、コスト高の原因ともなり、この点からも好ましくない。

【0011】本発明の目的は、更に高感度であり、マスクフィルム、印刷版、カラーブルーフなどの用途においても良好な画質の画像を与えることができる熱転写シートを提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者の研究により、光熱変換層をレーザ光波長近傍領域に対して比較的副吸収の少ない吸収特性を持つように調製することにより、即ち、上記レーザ波長域における全吸収の面積強度に対して用いる半導体レーザ光の波長 $\pm 30\text{nm}$ の範囲の波長域における吸収の面積強度の割合が35%以上を占めるような光熱変換層とすることにより、従来にまして高*

(1)



式(I)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立にアルキル基又はアルコキシアルキル基を表わし、 R^4 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアミノ基を表わし、 R^3 及び R^5 は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表わし(ただし、 R^3 と R^5 は隣接する炭素原子と一緒に5員環もしくは6員環を形成しても良い)、 A^1 および A^2 はそれぞれ独立に芳香環を形成す

*感度な熱転写シートを製造できることを見出し、本発明に到達したものである。従ってこのような高感度な熱転写シートを用いてマスクフィルムや印刷版を製造した場合には、充分な画像転写(レーザ照射領域における光熱変換層に対応した画像形成層、あるいはレーザ照射領域における光熱変換層とこれに対応した画像形成層の両方)が実現されるため、本発明の熱転写シートを用いて製造したマスクフィルムや印刷版を利用して得られる画像の画質不良を改良することができる。また用いる半導体レーザ光に対して高効率なエネルギー変換が達成されるから、レーザ光吸収色材の添加量の低減化が可能となり、従って本発明の熱転写シートをカラーブルーフに用いた場合には、かぶり(濁り)の少ない高画質の画像を得ることができる。

【0013】本発明は、支持体上に、半導体レーザ光を吸収できる色材およびバインダを含む光熱変換層、および画像形成層をこの順に設けてなる熱転写シートにおいて、該光熱変換層の $500\text{nm}\sim 900\text{nm}$ における全吸収の面積強度に対する、用いる半導体レーザ光の波長 $\pm 30\text{nm}$ の波長域における吸収の面積強度の割合が35%以上であることを特徴とする熱転写シートにある。

【0014】本発明は、以下の態様であることが好ましい。

(1) 光熱変換層に含まれるバインダがポリアミド酸を主成分として構成されている。

(2) 光熱変換層の層厚が、 $0.05\sim 2.0\mu\text{m}$ (更に好ましくは、 $0.03\sim 0.8\mu\text{m}$ 、特に、 $0.05\sim 0.3\mu\text{m}$)の範囲にある。

(3) 半導体レーザ光を吸収できる色材が下記式(I)で表わされる。

【0015】

【化4】

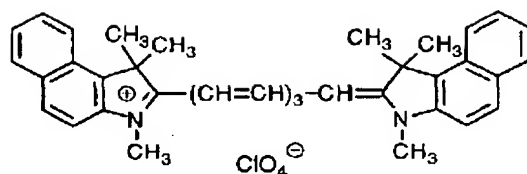
るために必要な原子群を表わし、そして X^- は、電荷平衡を保つための陰イオンを表わす。

(4) 半導体レーザ光を吸収できる色材が下記式(I-1)で表わされる。

【0016】

【化5】

(I-1)



Mw=609

【0017】(5) 画像形成層が、熱可塑性樹脂を主体とする層、熱可塑性樹脂と顔料又は染料とを主体とする層、又は熱可塑性樹脂と昇華性色素とを主体とする層である。

(6) 光熱変換層と画像形成層との間に、更に感熱剥離層が設けられている。

(7) 半導体レーザー光の波長が、830nmである。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の熱転写シートを添付図面を参照しながら詳しく説明する。本発明の熱転写シートには三つのタイプが含まれる。すなわち、図1に記載されたような、支持体11の上に、光熱変換層12、そして画像形成層14がこの順に積層された構成をとる熱溶融転写シート（第一のタイプ）、図2に記載されたような、支持体21の上に、光熱変換層22、感熱剥離層23、そして画像形成層24がこの順に積層された構成をとる、所謂アブレーションを利用する熱転写シート（第二のタイプ）、そして図3に記載されたような、支持体31の上に、光熱変換層32、そして昇華性色素含有画像形成層34がこの順に積層された構成をとる昇華性色素転写シート（第三のタイプ）である。支持体、そして本発明で特徴とする光熱変換層は、いずれのタイプにおいても同様な材料、同様な層構成で構成することができる。

【0019】本発明の熱転写シートを構成する材料について、次に説明する。熱転写シートの支持体の材料には特に限定はなく、各種の支持体材料を目的に応じて用いることができる。そのような支持体材料の好ましい例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、6-ナフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体などの合成樹脂材料から形成されたシートを挙げることができる。特に、二軸延伸したポリエチレンテレフタレートが、機械的強度や熱に対する寸法安定性を考慮すると好ましい。なお、本発明の熱転写シートをカラープールの作成に用いる場合には、一般に受像シート支持体を印刷本紙な

どの不透明なシート材料とするため、熱転写シートの支持体はレーザー光を透過させる透明な合成樹脂材料から形成することが好ましい。

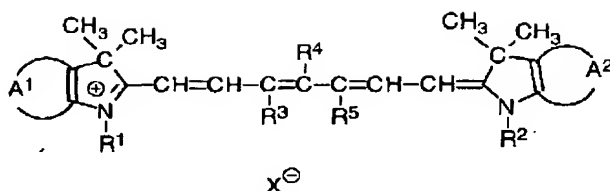
【0020】熱転写シートの支持体には、その上に設けられる光熱変換層との密着性を向上させるために、表面活性化処理および／または一層または二層以上の下塗層の付設を行なうことが好ましい。表面活性化処理の例としては、グロー放電処理、コロナ放電処理などを挙げることができる。下塗層の材料としては、支持体と光熱変換層の両表面に高い接着性を示し、かつ熱伝導性が小さく、また耐熱性に優れたものであることが好ましい。下塗層の材料の例としては、スチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ゼラチンなどを挙げることができる。下塗層の厚さは下塗層全体の厚さとして、通常0.01~2μmの範囲に入るように選ばれる。また、画像記録シートの光熱変換層付設側とは反対側の表面には、必要に応じて、反射防止層などの各種の機能層の付設、あるいは表面処理を行なうこともできる。

【0021】本発明の熱転写シートの光熱変換層は、500nm~900nmの波長域における吸収スペクトルで表わされる全吸収の面積強度に対する、半導体レーザー光の波長近傍（半導体レーザー光の波長±30nm）の範囲における吸収の面積強度の割合が35%以上を示すように形成されている。即ち、本発明に係る光熱変換層は、その吸収スペクトルが半導体レーザー光の波長に対して極めて副吸収の少ない特性を有するように形成されている。本発明で用いることができる半導体レーザー光としては、例えば、620nm、780nm、790nm、797.5nm、807.5nm、817.5nm、830nm、835nm、850nm、及び855nmの波長を有するものを挙げることができる。本発明では、特に830nmの波長を持つ半導体レーザー光を利用することが好ましい。本発明の熱転写シートには、半導体レーザー光を吸収できる色材として、下記式(I)で示される色材を使用することが好ましい。

【0022】

【化6】

(1)



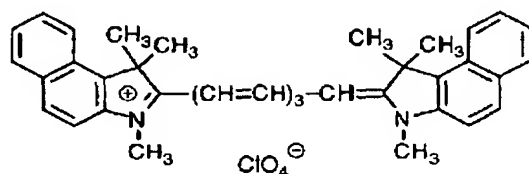
【0023】上記式(1)について更に詳述する。 R^1 及び R^2 で表わされるアルキル基、又はアルコキシアルキル基としては、例えば、炭素数1~10(好ましくは、炭素数1~6)のアルキル基、またはアルコキシアルキル基を挙げることができる。これらは、直鎖状でも分岐を有していても良い。これらの具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 s -ブチル、 t -ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-プロポキシエチル、2-ブトキシエチルを挙げることができる。 R^1 及び R^2 は、共にメチルであることが好ましい。

【0024】 R^3 及び R^5 で表わされるアルキル基としては、例えば、炭素数1~10(好ましくは、炭素数1~6)のアルキル基を挙げることができる。これらの具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 s -ブチル、 t -ブチル、及びイソブチルを挙げることができる。 R^3 及び R^5 は、共に水素原子である場合が好ましい。また R^3 及び R^5 は、 R^3 及び R^5 が炭素数1~4のアルキル基であり、かつこれらと、これらに隣接する炭素原子とで形成される5員環または6員環である場合も好ましい。 R^3 と R^5 及びこれらに隣接する炭素原子と一緒に形成される5員環又は6員環の例としては、シクロペンテン環、シクロヘキセン環を挙げることができる。

【0025】 R^4 で表わされるアルキル基は、炭素数1~10(更に好ましくは、炭素数1~4)のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル、エチル、プロピル、及びブチルを挙げることができる。これらの中では、メチル、エチルが好ましい。 R^4 で表わされるハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子又は沃素原子を挙げることができる。特に、フッ素原子または塩素原子が好ましい。 R^4 は、水素原子であることも好ましい。

【0026】 A^1 及び A^2 で形成される芳香環は、無置*

(1-1)



*換でも置換基を有していても良い。このような芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環を挙げることができる。上記置換基の好ましい例としては、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アシル基、アシルオキシ基、アルケニル基、アリール基を挙げることができる。これらの中では、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アリール基が更に好ましい。上記置換基の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、沃素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-ブトキシエチル、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、アセトキシ、プロピオニルオキシ、ビニル、1-ブロペニル、1-ブテニル、フェニル、トリル(ortho-, meta-, para-)、メトキシフェニル(ortho-, meta-, para-)、クロロフェニル(ortho-, meta-, para-)を挙げることができる。より好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル、エチル、メトキシ、アセトキシ、プロピオニルオキシ、フェニル、トリル(ortho-, meta-, para-)、及びメトキシフェニル(ortho-, meta-, para-)である。

【0027】 X^- は、有機または無機の一価の陰イオンを表す。これらの例としては、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、及びp-トルエンスルホン酸イオンを挙げることができる。これらの中では、臭素イオン、沃素イオン、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 及びp-トルエンスルホン酸イオンが好ましい。

【0028】上記式(1)で示される色材の好ましい具体例としては、以下の式(1-1)で示される色材を挙げることができる。

【0029】

【化7】

【0030】前述のように光熱変換層の吸収特性は、半導体レーザ光を吸収できる色材の光熱変換層中での分散状態により影響を受け易い。このため、上記の色材が凝集することなく、良好な分散状態を維持するような溶剤を使用することが好ましく、また光熱変換層は、この溶剤に対して高い溶解性を示すバインダを用いて構成することが好ましい。光熱変換層に用いることができるバインダの材料としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどのアクリル酸系モノマーの単独重合体または共重合体、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートのようなセルロース系ポリマー、ポリスチレン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールのようなビニル系ポリマー及びビニル化合物の共重合体、ポリエステル、ポリアミドのような縮合系ポリマー、ブタジエンスチレン共重合体のようなゴム系熱可塑性ポリマー、エポキシ化合物などの光重合性または熱重合性化合物を重合・架橋させたポリマーなどを挙げることができる。

【0031】また上記以外のバインダとしては、ポリアミド酸を挙げることができる。ポリアミド酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応により得られたものであり、テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、芳香族系のテトラカルボン酸二無水物であることが好ましい。なお、光熱変換層の形成に際しては、ポリアミド酸は、N、N-ジメチルアセトアミド(DMAc)などの溶剤に溶解した市販品を使用することができる。なお、ポリアミド酸を用いて光熱変換層を形成した場合には、その乾燥工程においてポリアミド酸はポリイミドへ反応が一部進行する場合がある。この場合には、光熱変換層は、部分的にイミド構造を有するポリアミド酸を主成分として形成される。

【0032】光熱変換層は、色材とバインダが、固形分重量比で1:20~2:1(色材:バインダ)の範囲にあることが好ましく、特に1:10~2:1の範囲にあることが好ましい。バインダの量が少なすぎると、光熱変換層の凝集力が低下し、形成画像が受像シートに転写される際に、光熱変換層の一部と一緒に転写されやすくなり、画像の混色の原因となる。またバインダが多すぎると、一定の光吸収率を達成するためには光熱変換層の層厚を大きくする必要があり、感度低下を招きやすい。上記の色材とバインダとからなる光熱変換層の層厚は、0.05~2.0 μ m(更に好ましくは、0.03~0.8 μ m、特に、0.05~0.3 μ m)の範囲にあることが好ましい。また光熱変換層は、700nm~2000nmの波長域における吸光度(光学密度)の極大が0.1~1.3の範囲(更に好ましくは0.2~1.1の範囲)にあることが好ましい。

【0033】熱転写シートの光熱変換層は、画像形成方

法の実施においてレーザを照射した場合に、極めて高い温度まで上昇する。そして、例えば、アブレーション法を利用する場合には、高温となった光熱変換層は、その上の感熱剥離層(光熱変換層で発生した熱の作用により気体を発生する感熱材料を含む層)に熱を伝え、感熱剥離層の感熱材料は、その熱により分解して気体を発生するか、あるいは付着水などの放出を行ない、これにより、光熱変換層と画像形成層との間の接合強度を弱める作用をする。従って、独立した感熱剥離層を設ける場合には、光熱変換層のバインダの耐熱性は感熱剥離層の感熱材料よりも高いことが望ましい。すなわち、光熱変換層のバインダの熱変形温度や熱分解温度などは、感熱剥離層の感熱材料の熱変形温度や熱分解温度などよりも高いことが好ましい。

【0034】あるいは、光熱変換層に感熱材料が含まれ、その結果、光熱変換層自体が感熱剥離層を兼ねる場合には、高温となった光熱変換層に含まれる感熱材料が、その熱により分解して気体を発生するか、あるいは付着水などの放出を行ない、これにより、光熱変換層と画像形成層との間の接合強度を弱める作用をする。

【0035】上記のようにレーザ光の照射により、光熱変換層と画像形成層との間の接合強度が弱められ、その結果、レーザ光照射領域に対応する画像形成層が、転写画像として、熱転写シート上に積層した受像シートに転写される。しかし本発明者の研究の結果では、用いる受像シートの材質、特に転写画像を受容する面の粘着性等により、光熱変換層も画像形成層と共に受像シートに転写される場合があることが判明した。即ち、レーザ光の照射により、これに対応した領域の熱転写シートの支持体と光熱変換層との間の接合強度が弱められ、その結果、その部分の光熱変換層はその上層の画像形成層と共に受像シートに転写される場合もあることが判明した。これは、光熱変換層で発生した熱は、その受像シートの構造により熱転写シート上に積層配置させた受像シートまで充分伝わりにくく、このため支持体と光熱変換層との間での剥離が優先的に生じるものと考えられる。本発明では、上記のような現象を利用した画像形成法も有利に利用できる。例えば、マスク画像形成フィルム(マスクフィルム)に利用した場合には、画像形成層と共に転写された光熱変換層はマスクとして機能し、また印刷版に利用した場合には、インキ易受容面として有利に機能するからである。なお、印刷版を作成するために、受像シートとして例えば、アルミニウム基板を用いた場合には上記の現象が生じ易くなる。

【0036】光熱変換層には、その光熱変換層内で発生した熱の作用により気体を発生する感熱材料が含まれていても良い。そのような感熱材料としては、それ自身が熱により分解もしくは変質して気体を発生する化合物(ポリマーまた低分子化合物)、あるいはその材料の特性として水分などの易気化性気体を相当量吸収もしくは

吸着している化合物（ポリマーまた低分子化合物）などを用いることができる。なお、それらは併用することも可能である。熱により分解もしくは変質して気体を発生するポリマーの例としては、ニトロセルロースのような自己酸化性ポリマー、塩素化ポリオレフィン、塩素化ゴム、ポリ塩化ゴム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンのようなハロゲン含有ポリマー、ポリスチレンなどの易解重合性ポリマー、水分などの揮発性化合物が吸着されているポリイソブチルメタクリレートなどのアクリル系ポリマー、水分などの揮発性化合物が吸着されているエチルセルロースなどのセルロースエステル、水分などの揮発性化合物が吸着されているゼラチンなどの天然高分子化合物などを挙げることができる。熱により分解もしくは変質して気体を発生する低分子化合物の例としては、ジアゾ化合物やアジド化合物のような発熱分解して気体を発生する化合物を挙げることができる。なお、上記のような、熱による感熱材料による分解や変質等は、280℃以下で発生することが好ましく、特に230℃以下で発生することが好ましい。

【0037】本発明の熱転写シート（第二のタイプ）の光熱変換層の上には、光熱変換層で発生した熱の作用により気体を発生する感熱材料を含む感熱剥離層が設けられている。そのような感熱材料としては、それ自身が熱により分解もしくは変質して気体を発生する化合物（ポリマーまた低分子化合物）、あるいはその材料の特性として水分などの易気化性気体を相当量吸収もしくは吸着している化合物（ポリマーまた低分子化合物）などを用いることができる。それらは併用することも可能である。なお、感熱剥離層に導入する、光熱変換層で発生した熱の作用により気体を発生する感熱材料の例は、上記の説明で挙げたものと同様である。なお、感熱剥離層で、感熱材料として低分子化合物を用いる場合には、バインダと組合せることが望ましい。その場合のバインダとしては、上記のそれ自身が熱により分解もしくは変質して気体を発生するポリマーでもよく、あるいはそのような性質を持たない通常のポリマーバインダでも良い。感熱性の低分子化合物とバインダとを併用する場合には、前者と後者の重量比で、0.02:1~3:1、特に0.05:1~2:1の範囲にあることが好ましい。感熱剥離層は、光熱変換層を、そのほぼ全面にわたって被覆していることが望ましく、その厚さは一般に0.03~1μm、特に0.05~0.5μmの範囲にあることが好ましい。

【0038】なお、支持体の上に、光熱変換層、感熱剥離層、そして画像形成層がこの順に積層された構成の熱転写シート（第二のタイプ）の場合には、感熱剥離層は、光熱変換層から伝えられる熱により分解、変質などを起し、気体を発生する。そして、この分解あるいは気体発生により、感熱剥離層が一部消失するか、あるいは感熱剥離層内で凝集破壊が発生し、光熱変換層と画像形

成層との間の結合力が低下する。このため、感熱剥離層の挙動によっては、その一部が画像形成層に付着して、最終的に形成される画像の表面に現われ、画像の混色の原因となることがある。従って、そのような感熱剥離層の転写が発生しても、形成された画像に混色が目視的に現われないように、感熱剥離層は着色が小さいこと（即ち、可視光に対して高い透過性を示すこと）が望ましい。具体的には、感熱剥離層は、可視光に対し、光吸収率が50%以下、好ましくは10%以下である。

【0039】本発明の熱転写シートにおいて、第二のタイプの場合には、光熱変換層の上には感熱剥離層を介して画像形成層が設けられる。または第一のタイプや第三のタイプの場合には、光熱変換層の上には直接画像形成層が設けられる。第一のタイプや第二のタイプの画像形成層は、通常記録画像を可視化するための色材と熱可塑性バインダとを主構成材料とする層として構成されるが、例えば、印刷版の製造に使用する場合には、第一のタイプの画像形成層では、色材は特に必要ではなく、熱可塑性バインダを主構成材料とする層として構成される。一方、第三のタイプの画像形成層は、記録画像を可視化するための昇華性色素と熱可塑性バインダとを主構成材料とする層である。なお、第三のタイプの画像形成層については後述する。

【0040】第一のタイプや第二のタイプの画像形成層に含まれる染料あるいは顔料としては、従来から熱溶融転写シートにおいて公知の染料あるいは顔料の中から適宜選択して用いることができる。このような染料としては、例えば、Disperse Red 1、Disperse Yellow 3、Disperse Yellow 23及びDisperse Yellow 60などのアゾ系染料、Disperse Violet 28、Disperse Blue 14、Disperse Blue 26、Disperse Red 4、Disperse Red 60およびDisperse Yellow 13などのアントラキノン系染料、及びDisperse Yellow 54、Disperse Yellow 61、Disperse Yellow 82及びDisperse Blue 20などの染料を挙げることができる。

【0041】また顔料は一般に有機顔料と無機顔料とに大別され、前者は特に塗膜の透明性に優れ、後者は一般に隠蔽性に優れる。本発明の熱転写シートを印刷色校正用に用いる場合には、印刷インキに一般に使用されるイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックと一致するか、あるいは色調に近い有機顔料が好適に使用される。またその他にも、金属粉、蛍光顔料等も用いる場合がある。好適に使用される顔料の例としては、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ニトロ系顔料を挙げることができる。また、色相別に代表的な顔料を分けて記載すれば以下になる。

【0042】1) 黄色顔料

ハンザイエローG、ハンザイエロー5G、ハンザイエロー10G、ハンザイエローA、ピグメントイエローL、

パーマネントイエローNCG、パーマネントイエローFGL、パーマネントイエローHR。

2) 赤色顔料

パーマネントレッド4R、パーマネントレッドF2R、パーマネントレッドFRL、レーキレッドC、レーキレッドD、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、アリザリンレーキ、ローダミンレーキB。

3) 青色顔料

フタロシアニンブルー、ビクトリアブルーレーキ、ファストスカイブルー。

4) 黒色顔料

カーボンブラック。

【0043】画像形成層の熱可塑性バインダの例としては、次のような熱可塑性ポリマーを挙げることができる。メチルセルロース、エチルセルロース、三酢酸セルロースのようなセルロース誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどのアクリル酸系モノマーの単独重合体または共重合体、ポリ塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマールなどのビニル系ポリマー、ポリスチレン、スチレン-マレイン酸共重合体などのスチレン系ポリマー、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどのゴム系ポリマー、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン及びその共重合体、フェノール樹脂、アイオノマー樹脂。上記の樹脂のなかでも、Tg（ガラス転移温度）が30～120℃の範囲にあるものが好ましく、たとえば、ポリビニルブチラールやアクリル系ポリマーが好ましい。また、熱可塑性ポリマーの平均分子量は5000～100000の範囲にあることが望ましい。溶融転写型の画像形成層中の色材と熱可塑性樹脂バインダとの重量比は、0.5：1～4：1の範囲にあることが好ましい。

【0044】次に第三のタイプ（昇華性色素転写シート）の画像形成層について詳述する。第三のタイプの画像形成層も基本的には、前記の第一のタイプ（熱溶融転写シート）や第二のタイプ（アブレーション法による転写シート）の画像形成層と、色材として昇華性色素（加熱により、色素（固体状態）が気化し、拡散移動により転写画像を形成する）を用いること以外は、同様に構成することができる。即ち、前記の熱可塑性樹脂バインダおよび昇華性色素を主構成材料とする層として構成することができる。本発明で用いる昇華性色素（染料）は、イエロー色素、マゼンタ色素、シアン色素のいずれも用いることができる。イエロー色素としては、例えば、メチン系色素、キノフタロン系色素、あるいはアゾ系色素があり、これらの具体例としては、カヤセットイエローAG、カヤセットイエロー963、MSイエローVP、MSイエローVPH、MSイエローHSO-246、マクロレックスイエロー6G、フォランプリリアントイエローS-6GL、SYS-1を挙げることができる。マ

ゼンタ系色素としては、例えば、アントラキノン系色素、アゾメチン系色素およびアゾ系色素があり、これらの具体例としては、カヤセットレッドTD-FB、MSマゼンタVP、MSマゼンタHM-1450、MSマゼンタHSO-147、MSマゼンタHM-1450、MSレッドG、マクロレックスレッドバイオレットR、カヤセットレッド130、SMS-2、SMS-3、SMS-4を挙げることができる。シアン色素としては、例えば、ナフトキン系色素、アントラキノン系色素、およびアゾメチン系色素があり、これらの具体例としては、カヤセットブルー714、カヤセットブルーFR、カヤセットブルー136、カヤセットブルー814、カヤセットブルー778、MSシアンVPG、MSシアンHM-1238、MSシアンHSO-144、MSシアンHSO-16、セレスブルー、SCM-1を挙げることができる。第三のタイプの画像形成層中の昇華性色素と熱可塑性樹脂バインダとの重量比も前記色材と熱可塑性樹脂バインダと同様な範囲であることが好ましい。

【0045】第一及び第二のタイプの画像形成層には更に可塑剤を含むこともある。すなわち、特に多色画像を作成するために、同一の受像シート像に多数の画像層（画像が形成された画像形成層）を繰返し重ね合わせるような操作を行なう場合には、画像層間の密着性を高めるために画像形成層に可塑剤を含ませることが好ましい。そのような可塑剤の例としては、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ（2-エチルヘキシル）、フタル酸ジノニル、フタル酸ジラウリル、フタル酸ブチラウリル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル類、アジピン酸ジ（2-エチルヘキシル）、セバシン酸ジ（2-エチルヘキシル）などの脂肪族二塩基酸エステル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ（2-エチルヘキシル）などのリン酸トリエステル類、ポリエチレングリコールエステルなどのポリオールポリエステル類そしてエポキシ脂肪酸エステルなどのエポキシ化合物が挙げられる。また、上記のような一般的な可塑剤以外にも、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリトリットリアクリレート、ペンタエリトリットテトラアクリレート、ジペンタエリトリットポリアクリレートのようなアクリル酸エステル類も、用いられるバインダの種類によっては好適に併用される。なお、可塑剤は二以上組合せて用いてもよい。

【0046】可塑剤は一般的に、画像形成層において、色材と結合剤の総量と可塑剤との重量比で、100：1～100：3、好ましくは100：2～100：15の範囲で用いられる。画像形成層には、上記の各成分に加えて、更に必要に応じて、界面活性剤、増粘度剤などが添加される。画像形成層の層厚（乾燥層厚）は目的によって変えられるが、一般に10μmを越えることはな

く、通常は $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ （好ましくは $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ ）の範囲内で調整される。

【0047】次に、受像シートについて説明する。受像シートは、プラスチックシート、金属シート、ガラスシート、紙などのような通常のシート状の基材であり、通常は、その表面に一ないし二以上の受像層を付設して用いられる。プラスチックシートの例としては、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリカーボネートシート、ポリエチレンシート、ポリ塩化ビニルシート、ポリ塩化ビニリデンシート、ポリスチレンシート、スチレン-アクリロニトリルシートなどを挙げることができる。また、紙としては印刷紙、コート紙などを用いることができる。受像シートの基材の厚さは、通常 $10 \sim 400 \mu\text{m}$ 、特に $25 \sim 200 \mu\text{m}$ とされる。受像シートの表面は、受像層との密着性あるいは熱転写シートの画像形成層との密着性を高めるために、コロナ放電処理、グロー放電処理などの表面処理が施されている。

【0048】受像シートは、その表面に画像形成層の記録部分が転写、アブレーションにより容易に転写、固定されることを補助するために、受像シートの表面には前述のように受像層を一層もしくは二層以上付設することが好ましい。受像層は、有機高分子重合体バインダを主体として形成される層である。バインダは熱可塑性樹脂であることが好ましく、その例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどのアクリル系モノマーの単独重合体およびその共重合体、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートのようなセルロース系ポリマー、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどのようなビニル系モノマーの単独重合体およびその共重合体、ポリアミドのような縮合系ポリマー、ブタジエン-スチレン共重合体のようなゴム系ポリマーを挙げることができる。受像層のバインダは、画像形成層との間の適度な接着性を得るために、ガラス転移温度（ T_g ）が 90°C より低いポリマーであることが好ましい。また、受像層のガラス転移温度を調節するために前述した可塑剤を併用することも好ましい。

【0049】カラーブルーの作成に際しては、第一受像層（クッション層）とこの上の第二受像層（接着層）からなる二層構成の受像層を有する受像シートを用いることが好ましい。第一受像層は、上記の熱可塑性樹脂の中では、特に重合度が $200 \sim 2000$ の高分子重合体（例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合体、塩化ビニルとビニルアルコールの共重合体、塩化ビニルと酢酸ビニルとマレイン酸の共重合体）で構成するが好適である。その理由として、ポリ塩化ビニル及び塩化ビニル共重合体は、常温での粘着性が殆ど無いこと、弾性率が比較的小さく、熱転写時に転写画像の凹凸に容易に追従可能なこと、共重合成分中の水酸基ある

いはカルボキシル基の効果で層間密着力のコントロールが容易なこと、そして特に、可塑剤により弾性率のコントロールが容易なことなどが挙げられる。

【0050】クッション層の厚さは、 $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ （更に好ましくは、 $5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ ）の範囲にあることが好ましい。その理由としては、受像シート上に転写された画像を永久支持体に転写する場合に永久支持体の表面の凹凸より厚くする必要があること、4色のカラー画像が重なる部分のレリーフ段差を十分に吸収しうる厚みが必要なこと、画像形成時にゴミが付着した場合でもゴミによる画像欠陥が生じないような（ゴミを吸収しうる）厚みが必要なこと、更に充分なクッション性を得るためには、この程度の厚みが必要なことなどを挙げることができる。

【0051】クッション層は、 $200 \text{ kg} \cdot \text{f} / \text{cm}^2$ 以下の弾性率で形成されていることが好ましい。弾性率を小さくすることにより、第二受像層にクッション性が生じて、記録感度、ドット品質、階調再現性が向上する。さらに熱転写記録する際に熱転写シートと受像シートの間にゴミ等の異物が存在した場合にも中間層としてのクッション性がある為に画像欠陥になりにくいという利点がある。また、受像シートに転写された画像を、紙などの印刷紙上に加熱、加圧下で再転写する際には、該クッション層が紙の凹凸に従って埋め込まれるため、紙との高い密着性が得られ、第二受像層を剥離した後に表面をマット化等の特別な処理をしなくとも表面光沢が印刷物に近似した画像となる。

【0052】更に高分子重合体として、塩化ビニル系樹脂を使用する場合には、ポリ塩化ビニル及び塩化ビニル共重合体の安定化剤として一般に知られるブチル錫系安定剤あるいはオクチル錫系安定剤等の有機錫系安定剤を添加することも有効である。

【0053】第二受像層の目的は、熱転写による画像を受容できること、永久支持体への再転写時に受像シートを剥離する際、クッション層と第二受像層の間で層間剥離をさせ、永久支持体上の画像上に薄い第二受像層のみを残し、永久支持体の凹凸により、特別なマット化処理を施すことなく実際の印刷物の光沢に近似した画像を得ること、また画像の耐傷性を向上させることにある。

【0054】第二受像層は、ポリビニルブチラール及びアルキルアクリレート／アクリルアミド共重合体を用いて構成されていることが好ましい。なお、第二受像層に用いる塗布溶剤は、塗布時における塗布溶剤の下層への浸透によるクッション層と第二受像層の混ざり込みを防ぐ目的で、クッション層に用いた樹脂を溶解もしくは膨潤させないような塗布溶剤を用いることが好ましい。例えば、各種の溶剤に対して比較的溶解性の良好な塩化ビニル系の樹脂をクッション層に用いた場合には、アルコール系もしくは水系の塗布溶剤を使用することが好ましい。

【0055】第二受像層の膜厚は、 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲（更に好ましくは、 $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ ）にあることが好ましい。膜厚が厚すぎると永久支持体の表面の凹凸感が損なわれ、光沢が出過ぎて印刷物近似性が低下し易くなる。

【0056】次に、本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法を説明する。本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法は、熱転写シートの画像形成層の表面に受像シートを積層させ、その積層体の表面にレーザ光を画像様に時系列的に照射し、その後受像シートと熱転写シートとを剥離させることにより、画像形成層（あるいは、光熱変換層と画像形成層の両方の層）のレーザ光被照射領域が転写した受像シートを得ることにより実施する。そして上記の積層体は、熱転写シートの画像形成層側と受像シートの受像側（受像層側）とを重ね合わせて、加圧加熱ローラに通すことによって容易に得ることができる。この場合の加熱温度は 130°C 以下とすることが、特に 100°C 以下とすることが好ましい。なお、熱転写シートと受像シートの接合は、レーザ光照射操作の直前に行なっても良いし、あるいはレーザ光照射操作の前に予め積層体を形成しておいても良い。レーザ光照射操作は、通常、画像形成用積層体の受像シート側を、記録ドラム（内部に真空形成機構を有し、表面に多数の微小の開口部を有する回転ドラム）の表面に真空引きにより密*

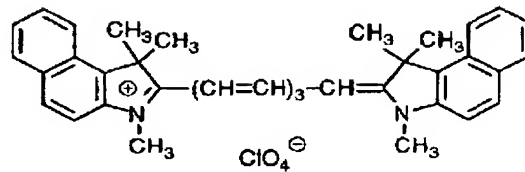
塗布液組成

下記式（I-1）で示される赤外線吸収色素
（NK-2014、日本感光色素（株）製）

【0061】

※ ※【化8】

(I-1)



Mw=609

【0062】

バインダ

132.0

（ポリアミド酸PAA-A、三井東圧化学（株）製）

1-メトキシ-2-プロパノール

525.0

メチルエチルケトン

885.0

メタノール

90.0

界面活性剤（メガファックF-177、

大日本インキ化学工業（株）製）

1.65

なお、上記ポリアミド酸PAA-A（芳香族系のテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応により得られたもの）は、N、N-ジメチルアセトアミドの25重量%溶液である。

【0063】2）支持体表面への光熱変換層の形成

厚さ $75\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムの

*着させ、その状態で外側、すなわちレーザ画像記録転写シート側よりレーザ光を照射させる方法により行なわれる。レーザ光の照射はドラムの幅方向に往復するように走査し、その照射操作中はドラムを一定の角速度で回転させるようにする。

【0057】本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法の実施に際して、レーザ光は、光熱変換層上でのビーム径が $5\sim 50\mu\text{m}$ （特に $6\sim 30\mu\text{m}$ ）の範囲となるような条件で照射することが好ましく、また走査速度は $1\text{m}/\text{秒}$ 以上（特に $3\text{m}/\text{秒}$ 以上）とすることが好ましい。

【0058】本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法は、印刷版やリスフィルム（単色画像、あるいは多色画像のいずれも）の作成に利用することができる。

【0059】

【実施例】以下に、実施例、及び比較例を記載し、本発明を更に具体的に説明する。

〔実施例1〕

（熱転写シートの作成）

1）光熱変換層形成用塗布液の調製

下記の各成分をスターラーで攪拌下に混合して光熱変換層形成用塗布液を調製した。

【0060】

重量部

6.47

一方の表面上に、スチレン-ブタジエン共重合体の下塗り層（厚さ $0.5\mu\text{m}$ ）とゼラチン下塗り層（厚さ $0.1\mu\text{m}$ ）とをこの順に形成して支持体を作成した。この支持体の下塗り層の上に上記の塗布液を回転塗布機（ホワイラー）を用いて膜厚 $0.1\mu\text{m}$ に塗布した後、塗布物を 110°C のオーブン中で2分間乾燥して、該支持体

21

上に光熱変換層を形成した。得られた光熱変換層は、810nmに吸収極大があり、波長830nmにおける吸光度を測定したところ、0.9であった。膜厚は、走査型電子顕微鏡により、光熱変換層の断面を観察したところ、平均で0.07μmであった。

*

塗布液組成

ニトロセルロース（タイプHIG120、旭化成（株）製）

メチルエチルケトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

トルエン

界面活性剤（メガファックF-177PF、

大日本インキ化学工業（株）製）

重量部

1.3

26

40

92

0.01

【0066】4）光熱変換層表面への感熱剥離層の形成
上記の支持体上に設けた光熱変換層の表面に、上記塗布液をホワイラーを用いて1分間塗布したのち、塗布物を100℃のオープン中で2分間乾燥して、該支持体上に感熱剥離層（厚さ0.1μm：同一の塗布液を同一条件で硬質シート平面に塗布し、同一条件で乾燥して得た層を触針式膜厚計によって測定した値）を形成した。

【0067】5）マゼンタ画像形成層形成用塗布液の調製※20

顔料分散母液組成

ポリビニルブチラール

（デンカブチラール#2000-L、電気化学工業（株）製）

色材（マゼンタ顔料、リオノールレッド6B4290G、

C.I.Pigment Red 57:1、東洋インキ（株）製）

分散助剤（ソルスパスS-20000、ICI（株）製）

n-プロピルアルコール

ガラスビーズ

重量部

12.6

0.8

110

100

【0068】下記の各成分をスターラーで攪拌下に混合★として、マゼンタ用画像形成層形成用塗布液を調製した。

塗布液組成

上記顔料分散母液

n-プロピルアルコール

界面活性剤（メガファックF-176PF、

大日本インキ化学工業（株）製）

重量部

6

60

0.01

【0069】4）感熱剥離層表面へのマゼンタ画像形成層の形成

前記の感熱剥離層の表面に、上記塗布液をホワイラーを用いて1分間塗布したのち、塗布物を100℃のオープン中で2分間乾燥して、感熱剥離層の上にマゼンタ画像形成層（厚さ0.3μm：膜厚の測定は、前記と同様に触針式膜厚計を用いて行った）を形成した。得られた画像形成層の吸光度0.7（グリーンフィルタ、マクベス濃度計での測定値）であった。以上の工程により、支持体の上に、光熱変換層、感熱剥離層、そしてマゼンタ画

40

塗布液組成

下記式で示される赤外線吸収色素

重量部

1.0

【0072】

*【0064】3）感熱剥離層形成用塗布液の調製

下記の各成分をスターラーで攪拌下に混合して感熱剥離層形成用塗布液を調製した。

【0065】

※製

下記の各成分をペイントシェーカー（東洋精機（株）製）で二時間分散処理して、マゼンタ顔料分散母液を調製した。得られた分散母液をn-プロピルアルコールで希釈し、粒子径測定器（レーザー光散乱方式）で測定したところ、顔料の粒度分布は、粒子の70重量%以上が180～300nmの範囲にあった。

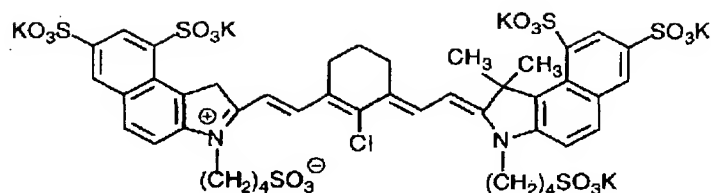
☆画像形成層がこの順に積層された熱転写シートを作成した。

【0070】[比較例1]

（熱転写シートの作成）実施例1において、下記組成の光熱変換層形成用塗布液を用いて光熱変換層を形成したこと以外は、実施例1と同様にして、支持体の上に、光熱変換層、感熱剥離層、そしてマゼンタ画像形成層がこの順に積層された熱転写シートを作成した。

【0071】

【化9】



Mw=1210

【0073】

10

バインダ (ポリビニルアルコール) (5%溶液/水)

25

(PVA-205、クラレ (株) 製)

メタノール

8.0

イオン交換水

20.0

【0074】なお、上記の熱転写シートの光熱変換層は、830nmに吸収極大があり、その吸光度を測定したところ、1.1であった。また膜厚は、前記と同様な方法で測定したところ、平均で0.1μmであった。

【0075】〔比較例2〕

(熱転写シートの作成) 実施例1において、下記組成の*20

*光熱変換層形成用塗布液を用いて光熱変換層を形成したこと以外は、実施例1と同様にして、支持体の上に、光熱変換層、感熱剥離層、そしてマゼンタ画像形成層がこの順に積層された熱転写シートを作成した。

【0076】

塗布液組成

重量部

下記式で示される赤外線吸収色素

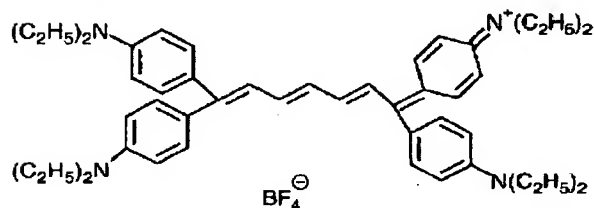
(IR-820B、日本化薬 (株) 製)

16.5

【0077】

※【0078】

【化10】



30

Mw=747

※

バインダ

132.0

(ポリアミド酸PAA-A、三井東圧化学 (株) 製)

1-メトキシ-2-プロパノール

605.0

メチルエチルケトン

880.0

界面活性剤 (メガファックF-177、

大日本インキ化学工業 (株) 製)

1.65

なお、上記ポリアミド酸PAA-A (芳香族系のテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応により得られたもの) は、N, N-ジメチルアセトアミドの25重量%溶液である。なお、上記の熱転写シートの光熱変換層は、835nmに吸収極大があり、波長830nmでの吸光度を測定したところ、0.9であった。また膜厚は、前記と同様な方法で測定したところ、平均で0.1μmであった。

【0079】〔熱転写シートのカラープルーフとしての利用及びその評価〕以上のような各熱転写シートの製造過程において、各熱転写シートの光熱変換層の吸収スペ

クトルを測定した。測定は、光熱変換層のみを支持体上に設けたものをそのまま支持体ごと分光光度計 (UV-240、島津製作所 (株) 製) を用いて行った。そして、得られた500~900nmの範囲における全吸収スペクトルの吸収 (面積強度) からレーザ光波長830nm±30nmの領域の吸収 (面積強度) の割合を算出した。また得られた各熱転写シートの性能評価を行った。評価は、以下のように作成した受像シートを用いてレーザによる画像形成 (カラープルーフへの利用) を実施し、得られた転写画像の感度及びかぶりを調べることで行った。評価方法は以下の通りである。

(1) 感度

室温の雰囲気下で、同じ出力で記録した場合、得られた転写画像の記録線幅を顕微鏡を用いて測定し、単位面積を記録するのに要するエネルギー (mJ/cm^2) で表示した。

(2) かぶり

かぶりは、転写画像に生じた色濁りを以下の基準で目視により観察した。

A : かぶりが殆ど生じない。

塗布液組成

ポリ塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体

(MPR-TSL、日信化学(株)製)

44部

アクリルゴム

(RS-08、日信化学(株)製)

22部

可塑剤(ポリサイザーW20、

大日本インキ化学工業(株)製)

22部

ジオクチルメルカプト錫

(KS-2000A、共同薬品工業(株)製)

0.33部

界面活性剤(メガファックF-177PF、

0.6部

大日本インキ化学工業(株)製)

メチルエチルケトン

135部

トルエン

11部

N,N-ジメチルホルムアミド

0.4部

【0082】2) 支持体表面への第一受像層形成

支持体(厚さ $100\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム)の一方の表面上に上記の塗布液をホワイラーを用いて塗布した後、塗布物を 100°C のオーブン中で5分間乾燥して、該支持体上に第一受像層(膜の厚さ $2\mu\text{m}$)

※ $3\mu\text{m}$)を形成した。

【0083】3) 第二受像層形成用塗布液の調製

下記の各成分をスターラーで攪拌下に混合して第二受像層形成用塗布液を調製した。

【0084】

塗布液組成

ポリビニルブチラール

12.5部

(デンカブチラール#2000-L、

電気化学工業(株)製)

N,N-ジメチルアクリルアミド/ブチルアクリレート

3.2部

共重合体(共重合組成比: $50/50$)

界面活性剤(メガファックF-177PF、

大日本インキ化学工業(株)製)

0.07部

n-プロピルアルコール

164部

1-メトキシ-2-プロパノール

10部

N,N-ジメチルホルムアミド

0.4部

4) 第一受像層表面への第二受像層形成

支持体上の第一受像層の表面上に上記の塗布液をホワイラーを用いて塗布した後、塗布物を 100°C のオーブン中で5分間乾燥して、第一受像層の表面に第二受像層を形成した(膜の厚さ $2\mu\text{m}$)。以上の工程により、支持体の上に、二層構成の受像層を有する受像シートを作成した。

【0085】(画像形成用積層体の作成) 上記のようにして作成した熱転写シートと受像シートとをそれぞれ室温で一日放置したのち、熱転写シートのマゼンタ画像形成層の上に、受像シートの受像層側を重ね、この状態

40 で、表面温度 70°C 、圧力 $4.5\text{kg}/\text{cm}^2$ のヒートローラに速度 $200\text{cm}/\text{分}$ で通して、それらを一体化し、積層体を作成した。なお、熱転写シートと受像シートとがヒートローラを通過する際にそれぞれのシートが到達する温度を熱電対で測定したところ、約 50°C であった。また圧力は、富士写真フイルム(株)製の圧力測定用の感圧発色材料(プレスケール)を用い、室温のローラを通して測定した。

【0086】(画像形成用積層体への画像記録) 上記で得られた積層体を室温で約10分間放置して十分に冷却した。次いで、この積層体を、真空吸着用のサクシオン

*B : かぶりがわずかに生じたが、許容範囲である。

C : かぶりが生じ、許容範囲外である(カーラーブルーフとして利用に適さない)。

結果をまとめて表1に示す。

【0080】(受像シートの作成)

1) 第一受像層形成用塗布液の調製

下記の各成分をスターラーで攪拌下に混合して第一受像層形成用塗布液を調製した。

* 【0081】

穴が設けられた回転ドラムに、受像シート面側がドラム表面に接するようにして積層体を巻き付け、ドラム内部を真空にすることによって、積層体をドラム表面に固定した。上記のドラムを回転させ、ドラム上の画像形成用積層体の表面に外側から波長 830nm の半導体レーザ光を、光熱変換層の表面で径が 7 μ m のスポットとなるように集光し、回転ドラムの回転方向（主走査方向）に対して直角方向に移動させながら（副走査）、積層体へのレーザ画像（画線）記録を行なった。レーザ照射条件は次の通りである。

レーザパワー：110mW

*主走査速度：10m/秒

副走査ピッチ（1回転当りの副走査量）：5 μ m

【0087】（転写画像の形成および転写画像の観察）
上記のレーザ画像記録を行なった積層体をドラムから取り外し、受像シートと熱転写シートとを手で引きはがしたところ、画像（画線）形成層のレーザ照射部のみが記録線幅 5.0 μ m で転写シートから受像シートに転写されていた。

【0088】

10 【表1】

*

表 1

	光熱変換層の 色素／バインダ重量比	全吸収に対する830nm ±30nm吸収の比率	性能評価	
			感度	かぶり
実施例 1	0.20	37.6%	170	A
比較例 1	0.80	32.6%	170	C
比較例 2	0.50	27.1%	170	B

【0089】上記表 1 に示された結果から、前記全吸収スペクトルにおける吸収の面積強度に対するレーザ光波長近傍（830nm±30nm）における吸収の面積強度が 35% 以上となるような吸収特性を有する本発明に係る光熱変換層を設けることにより、かぶりが減少し、良好な転写画像を得ることができる。またこのような半導体レーザ光を吸収できる色素を選択して用いることにより、高い感度を維持させたままバインダに対するその添加量を減少することができる。即ち、式（I）で表わされる半導体レーザ光吸収色素を用いることで、従来に比較して副吸収の少ない光熱変換層が形成でき、従って、少量の添加でも効率の良いエネルギー変換が達成されることが明らかである。

【0090】【実施例 2】

（熱転写シートの作成）

1）光熱変換層形成用塗布液の調製

前記実施例 1 と同様にして光熱変換層形成用塗布液を調製

※製した。

【0091】2）支持体表面への光熱変換層の形成
厚さ 25 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルムの一の表面上に、上記の塗布液を回転塗布機（ホワイラー）を用いて塗布し、塗布物を 110℃ のオーブン中で 2 分間乾燥して、該支持体上に光熱変換層を形成した。得られた光熱変換層は、810nm に吸収極大があり、波長 830nm における吸光度を測定したところ、0.55 であった。また膜厚は、走査型電子顕微鏡により、光熱変換層の断面を観察したところ、平均で 0.1 μ m であった。

【0092】3）ブラック画像形成層形成用塗布液の調製

下記の各成分をペイントシェーカー（東洋精機（株）製）で二時間分散処理して、マゼンタ顔料分散母液を調製した。

顔料分散母液組成	重量部
ポリビニルブチラール （デンカブチラール #2000-L、電気化学工業（株）製）	12.6
色材（カーボンブラック、MA-100、三菱化成（株）製）	24
分散助剤（ソルスパース S-20000、ICI（株）製）	0.8
n-プロピルアルコール	110
ガラスビーズ	100

【0093】下記の各成分をスターラーで攪拌下に混合★ ★して、ブラック画像形成層形成用塗布液を調製した。

塗布液組成	重量部
上記顔料分散母液	20
n-プロピルアルコール	60

界面活性剤（メガファックF-177P、

大日本インキ化学工業（株）製）

0.05

【0094】4）光熱変換層表面へのブラック画像形成層の形成

前記の光熱変換層の表面に、上記塗布液をホワイラーを用いて1分間塗布したのち、塗布物を100℃のオープン中で2分間乾燥して、ブラック画像形成層（厚さ（平均）1.1μm：膜厚の測定は、前記と同様に触針式膜厚計を用いて行った）を形成した。得られた画像形成層の光学濃度は、3.6（マクベス濃度計での測定値）であつた。以上の工程により、支持体の上に、光熱変換層、ブラック画像形成層がこの順に積層された熱転写シートを作成した。

【0095】〔熱転写シートのマスク画像形成フィルム*

塗布液組成

メチルメタクリレート／エチルアクリレート／

メタクリル酸共重合体

（ダイアナールBR-77、三菱レーヨン（株）製）

アルキルアクリレート／アルキル

メタクリレート共重合体

（ダイアナールBR-64、三菱レーヨン（株）製）

（オキシラックSH-128、

（株）製）

界面活性剤（メガファックF-177P、

大日本インキ化学工業（株）製）

メチルエチルケトン

可塑剤（ポリサイザーW-4000、

大日本インキ化学工業（株）製）

重量部

4.0

4.0

2.0

0.1

50

2

【0097】2）支持体表面への受像層形成

支持体（厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート）の一方の表面上に上記の塗布液をホワイラーを用いて塗布した後、塗布物を100℃のオープン中で5分間乾燥して、該支持体上に受像層（厚さ5μm）を形成した。

【0098】（マスク画像形成フィルムの作成）

1）積層体の作成

上記のようにして作成した熱転写シートと受像シートとをそれぞれ室温で一日放置したのち、熱転写シートのマゼンタ画像形成層の上に、受像シートの受像層側を重ね、この状態で、表面温度60℃、圧力2kg/cm²のヒートローラに速度200cm/分で通して、それらを一体化し、積層体を作成した。

【0099】2）積層体への画像記録

上記で得られた積層体を用い、前記と同様にこれを記録ドラムに装着し、同様な条件で半導体レーザ画像記録を行った。その後、記録後の積層体をドラムから取り外し、受像シートと熱転写シートとを手で引きはがしたところ、受像シート上に転写画像が形成されていた。

【0100】（マスク画像形成フィルムを用いた画像形成）得られた受像シート（マスク画像形成フィルム）を

*としての利用及びその評価] 上記で得た熱転写シートについて、実施例1と同様な方法で光熱変換層の吸収スペクトルを測定し、得られた全吸収スペクトルから半導体レーザ光波長830nm±30nmの領域の吸収（面積強度）を算出した。その結果、37.6%であつた。また以下のように作成した受像シートを用いて半導体レーザによる画像形成を実施し、マスク画像形成フィルムを作成した。

【0096】（受像シートの作成）

1）受像層形成用塗布液の調製

下記各成分をスターラーで攪拌下に混合して受像層形成用塗布液を調製した。

用いて感光材料を密着露光し、その後現像した。現像された感光材料上の画像は、3～98%の網点を再現しており、コントラストも良く、マスク画像形成フィルムとしての性能を充分備えていた。

【0101】〔実施例3〕

（熱転写シートの作成）実施例1において、感熱剥離層を設けないこと、及び画像形成層のマゼンタ顔料の代わりにカーボンブラックを用いた以外は、実施例1と同様にして熱転写シートを作成した。

【0102】〔熱転写シートの印刷版としての利用及びその評価〕

（印刷版の作成）上記で得た熱転写シートと、受像シートとして、下記のアリミニウム基板を用いて半導体レーザ画像記録を行った。

アリミニウム基板

砂目立て後、陽極酸化したもので、未処理PS版（商品名：SNG、富士写真フイルム（株）製）から感光層を現像液により除去した基板、厚み0.12mm

【0103】記録方法

表面に真空吸着溝が設けられている回転ドラムに上記アリミニウム基板を吸着させ、かつ基板周囲を粘着テープで固定した。次いで、上記アリミニウム基板より四辺共

に大きなサイズの熱転写シートを用意し、この画像形成層とアルミ陽極酸化処理面が接するように重ね、更に真空吸着により基板と熱転写シート間を減圧させて、均一に密着させた。ドラムを回転させ、シートの上から画像信号により変調された半導体レーザ光を下記の条件で照射して記録を行った。

レーザー：（半導体レーザ：出力110mW、波長830nm）

ビーム径：7 μ m（画像形成層表面上）

記録パワー：110mW（画像形成層表面上）

ドラム回転（記録）速度：4m/秒

副走査ピッチ（回転方向に直角方向にレーザービーム移動）：5 μ m

【0104】レーザ記録後、アルミニウム基板から熱転写シートを剥離すると、レーザ照射部に対応して、アルミニウム基板上に画像が形成されていた。得られた画像は、175線で3～98%の網点を再現していた。なお、受像シート上の転写画像に対応する熱転写シートの部分には、光熱変換層の色素の色が観察されず、光熱変換層も受像シート側に一緒に転写していることが確認された。

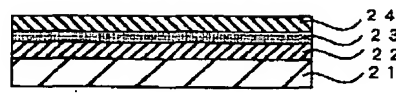
【0105】（印刷）上記で得られた印刷版を、一般のオフセット印刷機に取り付け、一般的な方法により印刷を行ったところ、非画像部の汚れもなく、1000枚以上の印刷ができることが確認された。また印刷物は、均一な濃度で仕上がっており、良好な画質を有していた。

【0106】

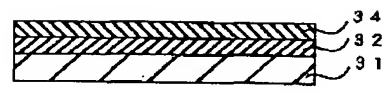
【図1】



【図2】



【図3】



10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱転写シートの一つの例（第一のタイプ）の断面の構成を模式的に示す図である。

【図2】本発明の熱転写シートの一つの例（第二のタイプ）の断面の構成を模式的に示す図である。

【図3】本発明の熱転写シートの一つの例（第三のタイプ）の断面の構成を模式的に示す図である。

【符号の説明】

- 11 支持体
- 12 光熱変換層
- 14 画像形成層
- 21 支持体
- 22 光熱変換層
- 23 感熱剥離層
- 24 画像形成層
- 31 支持体
- 32 光熱変換層
- 34 昇華性色素含有画像形成層